

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-227820

(43)Date of publication of application : 09.10.1986

(51)Int.Cl.

B01D 53/34

(21)Application number : 60-069529

(71)Applicant : KAWASAKI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 01.04.1985

(72)Inventor : MATSUMURA HIROYUKI

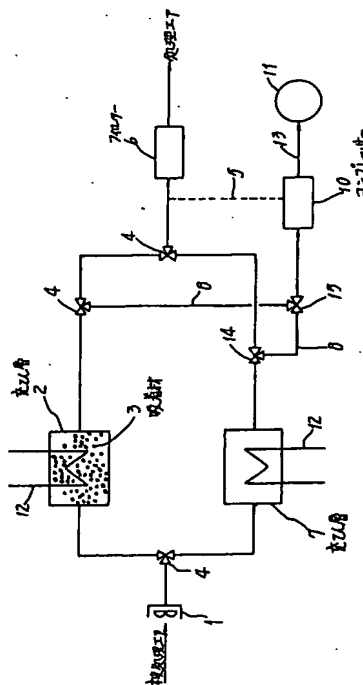
SHIYOUJI TAKATOSHI

HATTORI AKIRA

## (54) REMOVING METHOD FOR CARBONIC ACID GAS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the CO<sub>2</sub>-absorbing capacity by sticking amine-series organic substance having  $1 \times 10^{-8}$ W5  $\times 10^{-6}$ cm range of an average film thickness onto the surface of a porous material to obtain a solid substance and by using said solid substance as the adsorbent for CO<sub>2</sub>.  
**CONSTITUTION:** The respiratory gas in a closed space is sucked by a fan 1 and sent to a packed bed 2 packed with a solid adsorbent 3 onto which the amine-series organic substance such as ethanolamine, etc., is stuck so that the average film thickness on the porous material may grow to the range of  $1 \times 10^{-8}$ W5  $\times 10^{-6}$ cm in order to adsorb CO<sub>2</sub> and the respiratory gas is sent back to the closed space through a filter 6. At another packed bed 7 the CO<sub>2</sub>-adsorbed adsorbent is regenerated by heating or by sucking under a reduced pressure and the CO<sub>2</sub> is discharged to the outside space. The packed beds are switched by a valve 4.



## ⑫ 特許公報(B2)

平3-7412

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成3年(1991)2月1日

B 01 D 53/34

1 3 5 Z

6816-4D

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 炭酸ガスの除去方法

⑯特 願 昭60-69529

⑰公 開 昭61-227820

⑱出 願 昭60(1985)4月1日

⑲昭61(1986)10月9日

⑳発 明 者 松 村 宏 之 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内

㉑発 明 者 庄 司 恭 敏 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内

㉒発 明 者 服 部 晃 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社神戸工場内

㉓出 願 人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

㉔代 理 人 弁理士 塩 出 真 一

審 査 官 萩 島 俊 治

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 外部環境とほとんど隔絶した密閉空間内において、人間等の排出するCO<sub>2</sub>ガスを乾式で吸着除去する方法において、その吸着材として多孔質材の表面に $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の範囲にある平均膜厚をもつアミン系有機物質を付着させた固体を用いることを特徴とする炭酸ガスの除去方法。

## 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、潜水艦や宇宙艦などの環境制御用装置における炭酸ガスの除去方法に関するものであり、詳しくは多孔質表面に有する固体に炭酸ガスとの親和性の強いアミン系有機化合物を適正な膜厚で塗布することによって、低濃度のCO<sub>2</sub>含有ガス中から効率よくCO<sub>2</sub>を吸収(吸着)せしめ、密閉空間中の呼吸ガスを浄化する高効率の炭酸ガスの除去方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来この種の炭酸ガス除去方法としては種々のものがある。最も単純な方法として苛性ソーダ(NaOH)水溶液などのアルカリ水溶液を充てん塔の上部から散布し、塔下方から被吸収ガスを流通して吸収液に反応させる方法である。この場

合、ガス中のCO<sub>2</sub>はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液となつて吸収液側にほぼ完全に取り去られる。ただしこの方法では、苛性ソーダ水溶液のアルカリ分が除去に中和されるために、時間の経過とともに吸収力が低下する。そのため補給が必要となる。またこれを再生更新するためには再生塔を用いて煮沸し、吸収液中のCO<sub>2</sub>を蒸発除去する必要がありその再生エネルギーは大きなものとなる。とりわけ、これらの強アルカリ性物質は、水溶液では金属、非金属を問わず、装置材料に対する腐食性が強いいため加熱再生式で 사용되는例は少ない。

次に同様な方法として、CO<sub>2</sub>と反応性のあるアミン(エアノールアミンなど)水溶液を用いる方法がある。これも液体循環式で前述の方法とほぼ同様なシステムとなるが、強アルカリ水溶液に比べて材料に対する腐食性が小さいため、再生更新型として実用化されている。ただしこの方法も液体循環式、加熱再生式であるため、装置が大きく再生エネルギーも大きいという欠点を有する。さらに装置の傾き、重力の有無に影響を受けることも、潜水艦などに用いるときに大きな欠点となる。

こうした欠点を補うものとして固体吸収剤を用

3

いるものがあるが、これらは化学吸着材や物理吸着材をキャニスターに充てんし、処理ガスを流通させる方式のものが多い。この固体吸着剤を用いるものは液体循環式のものとは比べて装置がコンパクトにできる利点を有している。たとえば、水酸化リチウム粒体を充てん容器に詰めたものは、ガス中の $\text{CO}_2$ を反応して $\text{Li}_2\text{CO}_3$ となり除去される。しかし $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を再生するには、かなりの高温を要するため消耗型として使用されている。また物質吸着剤の例として、ゼオライト、活性炭、シリカゲル等の多孔質物質を用いたものがある。しかしこの場合、 $\text{CO}_2$ 吸収力はガス中の $\text{CO}_2$ 分圧に著しく影響をうけるため、人間が生存するための環境のようにきわめて $\text{CO}_2$ 分圧の低い(7.6mmHg以下)ガス中から $\text{CO}_2$ を除去するには、 $\text{CO}_2$ 吸収量が小さくなるためあまり適していない。またその脱着再生には、200~300℃以上の加熱を要する場合が多く好ましくない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

外部環境とほぼ隔絶し密閉空間内に生存する人間等の生物が、その生態を維持していく上である量の酸素の供給とともに、排出される $\text{CO}_2$ の除去が不可欠である。このうち $\text{CO}_2$ の除去は $\text{CO}_2$ と新和性のある物質(たとえば $\text{NaOH}$ 、 $\text{LiOH}$ 、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン)に吸収、吸着あるいは反応させ、呼吸気ガスから除去する方式が最も一般的である。この場合、除去剤を吸収、吸着あるいは反応する $\text{CO}_2$ は時間や生体重量に比例して増加するものであるため、長時間の生命維持を行うためには、除去剤の補給あるいは更新が不可欠となる。

一方、この種の装置はたとえば潜水艦や宇宙船等に代表されるように、比較的狭い空間において使用されるものであり、そのためには、小型で低エネルギー消費型高信頼性の装置である必要があり、したがって補給料は少ないものが好ましく、また再生更新式の場合は、再生用エネルギーの小さいものが良い。

前記のように、液体循環式の装置は傾斜および重力の影響を受け易く、固体吸着剤の場合に、水酸化リチウム粒体は消耗型として使用せざるを得ないし、ゼオライト、活性炭、シリカゲル等の多孔質物質を用いる場合には、 $\text{CO}_2$ 分圧の著しい影響を受け、生活環境のようなきわめて $\text{CO}_2$ 分圧の

4

低いガスを処理するには、 $\text{CO}_2$ 吸収量が小さすぎる。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明は以上のすべての問題点を解決しようとするものである。すなわち、本発明は潜水艦、宇宙船のように、外部環境とほとんど隔絶された密閉空間内において、人間等の排出する $\text{CO}_2$ ガスを乾式で吸着除去する方法において、多孔質材の表面にアミン系有機物質を付着させた固体を充てんして吸着材とすることにより、傾斜および重力の影響を受けることなく、比較的低温で再生可能であり(再生エネルギーが小さい)、かつ吸着能力の高い炭酸ガス除去方法を提供しようとするものである。特に、アミン系有機物質の平均膜厚を $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8} \text{cm}$ とすることにより、 $\text{CO}_2$ 吸収能力を飛躍的に増大せしめるものである。

本発明は炭酸ガス除去装置の炭酸ガス吸着材として固体吸着剤に着目し、単位重量当り、単位時間当りの $\text{CO}_2$ 吸着量を飛躍的に向上させることを目的としたものである。すなわち、本発明は、外部環境とほとんど隔絶した密閉空間内において、人間等の排出する $\text{CO}_2$ ガスを乾式で吸着除去する方法において、その吸着材として多孔質材の表面に $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8} \text{cm}$ の範囲にある平均膜厚をもつアミン系有機物質を付着させた固体を用いる炭酸ガス除去方法の特徴としている。

発明者等は前記従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を行い、種々検討を重ねた結果、再生エネルギーの小さい、具体的に90~100℃の加熱で簡単に脱着する $\text{CO}_2$ 吸着材に着目し、その最適なものを見い出した。すなわち、ポリエチレンイミン、ラトラエチレンアミンペンタミン、エタノールアミン等 $\text{CO}_2$ と親和力のあるアミンを多孔質材に塗布した吸着材において、その塗布平均膜厚を $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8} \text{cm}$ をすることによつて多孔質材の表面積を破壊することなく、また $\text{CO}_2$ の吸着力を飛躍的に大きくできる固体吸着材を開発することができた。

すなわち固体吸着材では液体と異なり、ガスとの接触面積が $\text{CO}_2$ 除去能力に大きな因子となる。ゼオライト、活性炭などの物理吸着材は大きな表面積をしている。一方、これらの物理吸着材は $\text{CO}_2$ と化学的な親和力をもたないため、 $\text{CO}_2$ 分圧の低い領域で $\text{CO}_2$ 除去力が著しく低下する。その

5

6

ためこの物理吸着材の大きな表面積を生かし、かつこれに学的な親和力を加味した新しい吸着材としては発明者等はきわめて優れた固体吸着材を作り出した。

第1図は固体吸着材を用いた本発明の実用的な基本構成を示してものである。そのシステムはまず、密閉空間内の吸収気ガスをファン1等によって固体吸着材を充てんした充てん層2に吸収し、内部の固体吸着材3によってCO<sub>2</sub>を吸着せしめ、切替弁4を介して、望しくは、フィルター6を介して再び密閉空間へ処理済エアとしてもどすものである。ここで、もう1つの充てん層7は、充てん層2と同じ構造からなり、内部に固体吸着材を充てんしたものである。ここでは、既にCO<sub>2</sub>を吸着し終った吸着材を加熱、あるいは減圧吸引によってCO<sub>2</sub>を分離脱着し、空間内エア循環流路とは異なる流路8を通して、空間の外部へ排出、あるいは蓄積する構成となっている。この操作によって充てん層7は再びCO<sub>2</sub>吸着力を回復し、充てん層2がCO<sub>2</sub>吸着力を失った時点で弁4を切り換えることで、CO<sub>2</sub>の吸着を開始する。この複数個のキャニスター（充てん層）を有する第1図のCO<sub>2</sub>除去装置は、空間内エアの浄化とCO<sub>2</sub>の除去を同時に連続的に行うことができる。なお5、13はライン、10はコンプレッサー、11はCO<sub>2</sub>タンク、12は加熱・冷却ライン、14、15は切替弁である。

本発明方法における固体吸着材は、第1図の充てん層2および7に充てんすることで高性能のCO<sub>2</sub>除去装置を提供することができる。なお云うまでもないことであるが、本発明の構成は第1図に示すものに限らず、そのキャニスターの数はその装置の使用条件に応じて1以上任意に構成するものである。

#### 〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではなく、種々応用実施できる。

#### 実施例

第1図はこの実施例に用いた固体吸着材に用いた多孔質物質の物性および条件とその表面に付着させたアミン系有機物質について示したものである。このような性状の吸着材において、表面の付着アミン平均膜厚を種々変えたものを用い、空間

中のCO<sub>2</sub>分圧を変えた条件で吸着実験を実施した例を第2表に示した。この第2表の結果をプロットしたものが第2図である。

第 1 表

コア材質	メタクリル樹脂
コア形状	粒形
代表長さ	0.3~1.0mm
比表面積	500m <sup>2</sup> /g
水銀気孔率	0.5~1.0ml/g
付着アミン	ポリエチレンジアミン99%(分子量1800)

第 2 表

記号	アミン付着平均膜厚	CO <sub>2</sub> 分圧	CO <sub>2</sub> 吸着量
a <sub>1</sub>	4×10 <sup>-8</sup> cm	0.01ata	2.9wt%
a <sub>2</sub>	//	0.1 ata	3.8wt%
a <sub>3</sub>	//	1 ata	4.6wt%
b <sub>1</sub>	1.6×10 <sup>-7</sup> cm	0.01ata	4.8wt%
b <sub>2</sub>	2.4×10 <sup>-7</sup> cm	0.1 ata	6.2wt%
b <sub>3</sub>	4×10 <sup>-7</sup> cm	1 ata	7.8wt%
c <sub>1</sub>	2.4×10 <sup>-6</sup> cm	0.01ata	2.8wt%
c <sub>2</sub>	//	0.1 ata	4.3wt%
c <sub>3</sub>	//	1 ata	5.9wt%

第2図に示すように、この実施例においては、アミンの平均膜厚が10<sup>-8</sup>cm以上になると、炭酸ガス分圧0.01~1ataの範囲内でコア材のみの場合に比して吸着量50%以上多くなっており、平均膜厚10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup>cmの間で吸着量のピークを示し、平均膜厚が5×10<sup>-6</sup>cm以上になると、吸着量が平均膜厚10<sup>-7</sup>cmの値以下になっている。この吸着ピークの位置はCO<sub>2</sub>分圧によって異なっており、CO<sub>2</sub>分圧が高い程、ピークを示す平均膜厚は大きくなっており、同時にCO<sub>2</sub>吸着量も大きくなっていく。このピークの位置はそのCO<sub>2</sub>分圧における最適膜厚を示している。すなわち分圧が高くなる程、最適膜厚は大きくなる。これは固体吸着材表面層へアミン膜中へのCO<sub>2</sub>拡散速度がCO<sub>2</sub>分圧によって大きくなるため、分圧の高い場合は、より厚い膜でもCO<sub>2</sub>の吸着が促進されるためである。

7

8

## 〔発明の効果〕

以上の如く本発明の方法を用いることにより、潜水艦、宇宙船等のみならず、環境制御装置において、小型でかつその吸収能力の高い安定した炭酸ガス吸収装置を提供することが可能となつた。

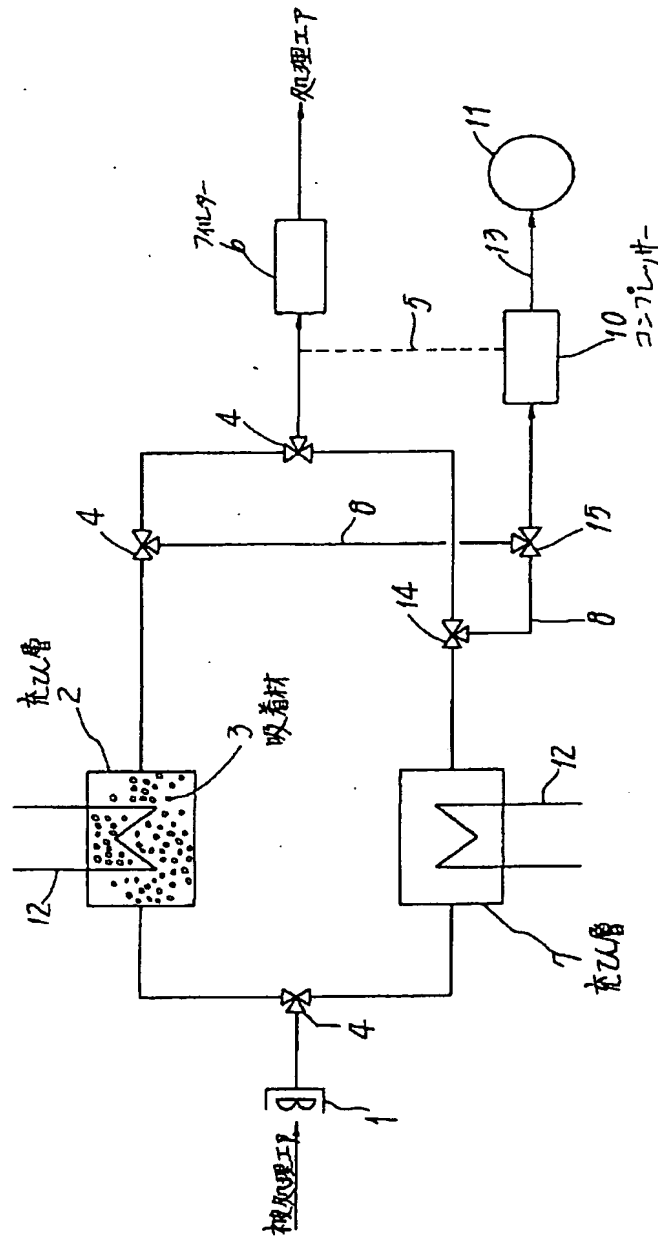
## 図面の簡単な説明

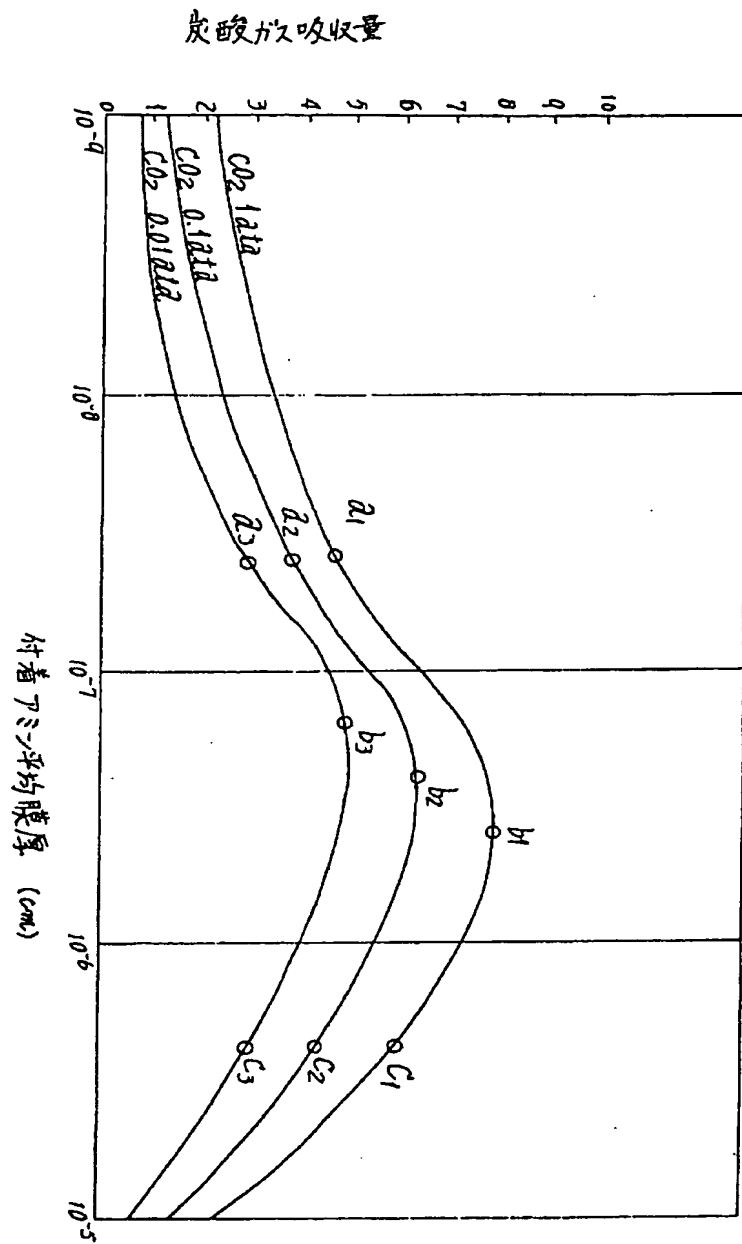
第1図は本発明の方法を実施する装置の一例を

示すフローシート、第2図は本発明の実施結果を示すグラフである。

1……ファン、2, 7……充てん層、3……吸着材、4……切換弁、5……ライン、6……フィルター、8……流路、10……コンプレッサー、11……CO<sub>2</sub>タンク、12……加熱・冷却ライン、13……ライン、14, 15……切換弁。

第1区





第2図